

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jan 22, 1990

PUB-NO: JP402018423A

DOCUMENT-IDENTIFIER: [JP 02018423 A](#)

TITLE: PRODUCTION OF ELECTRICALLY CONDUCTIVE HIGH POLYMER MATERIAL

PUBN-DATE: January 22, 1990

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYOSAWA, SHINICHI

MAEDA, HIROKO

OFUKU, EIJI

KAWAGOE, TAKAHIRO

KITA, TOSHIO

KIJIMA, SHIGERU

TAKAGI, MITSU HARU

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

BRIDGESTONE CORP

APPL-NO: JP63168145

APPL-DATE: July 6, 1988

US-CL-CURRENT: [528/422](#)

INT-CL (IPC): C08G 85/00; H01B 13/00; H01M 4/60

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject high-quality material, excellent in film-forming properties and having homogeneous weight and thickness distribution in a short time by controlling a current value in electrolytic polymerization versus time.

CONSTITUTION: (A) A monomer for electrolytic polymerization, such as aniline or pyrrole, is dissolved in (B) an organic solvent, such as acetonitrile, and (D) a salt, such as LiBF<sub>4</sub>, is added to provide an electrolytic polymerization solution, which is then placed in an electrolytic cell. (E) A polymerization electrode (e.g. platinum) and a counter electrode (e.g. gold) are dipped therein to afford preferably 50μA/cm<sup>2</sup> to 3mA/cm<sup>2</sup> current density in the initial stage of the polymerization and then increase the current density at 0.1-1mA/cm<sup>2</sup> per sec. The above-mentioned monomer is finally reacted preferably at 10-120mA/cm<sup>2</sup> current density to afford the objective high polymer material.

COPYRIGHT: (C)1990, JPO&amp;Japio

[Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

[First Hit](#)      [Previous Doc](#)      [Next Doc](#)      [Go to Doc#](#)

End of Result Set

☐ [Generate Collection](#) [Print](#)

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jan 22, 1990

DERWENT-ACC-NO: 1990-064190

DERWENT-WEEK: 199009

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Electroconductive polymer film prepn. - by low current electrolytic polymerisation process

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

BRIDGESTONE TIRE KK

BRID

PRIORITY-DATA: 1988JP-0168145 (July 6, 1988)

[Search Selected](#)

[Search ALL](#)

[Clear](#)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

☐ [JP 02018423 A](#)

January 22, 1990

006

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 02018423A

July 6, 1988

1988JP-0168145

INT-CL (IPC): C08G 85/00; H01B 13/00; H01M 4/60

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02018423A

BASIC-ABSTRACT:

Electroconductive polymer film is prepd. by immersing a working electrode and a counter electrode in an electrolytically polymerising bath received in an electrolysing cell and polymerising initially, at a low current density and water at gradually increased current densities to deposit the electroconductive polymer film on the working electrode.

the working electrode is e.g. of a plate, net or expanded net of Pt, Au, stainless steel, carbon, glass provided with conductivity by vacuum depositing In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO film. The counter electrode is a perforated plate or net of Pt, Au, stainless steel, carbon or Pb. The electrolysis path contains a monomer (e.g. aniline, pyrrole, thiophene, uran or benzene or derivative of such a monomer). When aniline or its deriv. is used, the electrolysis bath is prepd. by dissolving aniline or its deriv. and a salt of LiBF<sub>4</sub> or the like in an organic solvent (e.g. acetonitrile) or dissolving aniline or its deriv. in water together with an acid (e.g. HBF<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub>, HCl or H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The concn. of aniline is pref. 0.7-2 mol/lit. and when HBF<sub>4</sub> is used its concn. = 1.2-2.0 times of that of aniline. The initial current density = 50

microA/cm<sup>2</sup>-3mA/cm<sup>2</sup> for 0.5-10 min. The current density is increased stepwise.

USE/ADVANTAGE - The process provides electroconductive polymer film having uniform wt. distribution and uniform thickness distribution and of high quality in a short time.

TITLE-TERMS: ELECTROCONDUCTING POLYMER FILM PREPARATION LOW CURRENT ELECTROLYTIC POLYMERISE PROCESS

DERWENT-CLASS: A26 A85 L03 M11 X12 X16

CPI-CODES: A09-A03; A10-D; A11-B05C; A12-S06A; L03-A02D; M11-G;

EPI-CODES: X12-D01C; X12-D07; X16-E01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0016 0018 0230 1311 1403 1741 1756 1878 1934 1962 2152 2174 2432 2441  
2513 2551 2585 2586 2654

Multipunch Codes: 014 04& 151 153 155 156 16- 175 185 190 191 225 344 346 358 431  
435 438 506 509 546 575 583 589 590 596 683 687 720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1990-028174

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1990-049278

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-18423

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)1月22日

C 08 G 85/00  
H 01 B 13/00  
H 01 M 4/60

NUY  
HCA Z

7017-4 J  
7364-5 G  
7239-5 H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 導電性高分子材料の製造方法

⑯ 特 願 昭63-168145

⑰ 出 願 昭63(1988)7月6日

⑱ 発 明 者	豊 澤	真 一	埼玉県所沢市荒幡1407-15
⑱ 発 明 者	前 田	裕 子	東京都昭島市松原町3-10-26-1304
⑱ 発 明 者	大 福	英 治	東京都昭島市松原町3-10-26-1105
⑱ 発 明 者	川 越	隆 博	埼玉県所沢市青葉台1302-57
⑱ 発 明 者	喜 多	敏 夫	東京都東村山市恩多町2-29-39
⑱ 発 明 者	来 嶋	茂	埼玉県所沢市東所沢2-58-1, 3-1
⑱ 発 明 者	高 木	光 治	東京都小平市小川東町3-3-6-305
⑲ 出 願 人	株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号		
⑳ 代 理 人	弁理士 小島 隆司		

明 細 書

1. 発明の名称

導電性高分子材料の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 電解槽内に収容された電解重合液中に重合極及び対極を浸漬し、電解重合法により導電性高分子膜を重合極上に析出形成させる導電性高分子材料の製造方法において、重合の初期段階を低い電流値に保ち、その後電流値を増加するように制御することを特徴とする導電性高分子材料の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電解重合法による導電性高分子材料の製造方法に関し、更に詳述すれば高品質の導電性高分子膜を成膜性良くしかも生産性良く製造することが可能な導電性高分子材料の製造方法に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする課題

ポリアニリン等の導電性高分子材料の製造方法としては、電解液中に浸漬された重合極及び対極に通電し、重合極上に目的高分子膜を電析させる電解重合法、酸化剤を用いた化学的重合法等が挙げられるが、電解重合法により製造されたものは、不純物を含まず(化学的重合法により得られたものは酸化剤残渣が混入され易い)、化学的重合法により製造されたものに比べて高い導電性を示す等、電子材料として優れた特性を示すことが知られている。また、上記電解重合法で電池電極用導電性高分子材料を製造する場合、例えば重合極としてステンレス鋼メッシュを用い、重合の条件を整えることにより、導電性高分子材料と重合極のステンレス鋼メッシュが適当に一体化したものが得られ、これをそのまま電池電極として用いることにより、ステンレス鋼メッシュを電池の集電極として作用させることができるので非常に便利である。

従来、かかる電解重合法としては、定電圧法、定電流法、電圧をパルス的に変化させて与えるバ

ルス電圧法、電圧をサイン波等の関数として与えるサイクリック電圧法等が報告されている。しかしながらこれらのいずれの方法によっても高品質の導電性高分子材料を得るためには長時間を要するため、生産性に問題がある。

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、重量分布及び膜厚分布の均一な高品質の導電性高分子膜を成膜性良くかつ短時間に製造することが可能な生産性に優れた導電性高分子材料の製造方法を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段及び作用

本発明は、上記目的を達成するため、電解槽内に収容された電解重合液中に重合極及び対極を浸漬し、電解重合法により導電性高分子膜を重合極上に析出形成させる導電性高分子材料の製造方法において、重合の初期段階を低い電流値に保ち、その後電流値を増加するように制御したものである。

本発明方法は、このように重合の初期段階を低電流に制御したことにより、その後の電流密度の

上限値を大幅に増加させることができる。従って、一定量の単位面積当たりの導電性高分子材料を得るために要する時間の大幅な短縮が可能となり、また重合液に副生物が生成するなどのこともなく、重合液の外観も初期の状態を維持し、得られた導電性高分子材料は高品質なものである。

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明方法は、上述したように導電性高分子材料を電解重合により製造する際、重合の初期段階は低い電流値に保ち、その後電流値を増加するように電流値を制御したものである。

ここで、電解重合液としては、アニリン、ピロール、チオフェン、フラン、ベンゼン又はこれらの誘導体などの電解重合されて導電性高分子材料となるモノマーを含むものであればその組成に制限はなく、通常の組成のものを用いることができ、製造すべき導電性高分子材料の種類、膜厚、物性等に応じて適宜選定することができる。例えば、重合するモノマーとしてアニリン又はアニリンとその誘導体との混合物を用いる場合の重合液とし

ては、それらをアセトニトリル等の有機溶剤に $\text{LiBF}_4$ 等の塩と共に溶解させても、また水溶液系にしてもよいが、 $\text{HBF}_4$ 、 $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 等の酸性水溶液とするのが好ましく、中でも $\text{HBF}_4$ 水溶液が好ましい。この場合、アニリン濃度は0.7～2モル/lが好ましく、酸濃度は $\text{HBF}_4$ を用いた場合1～4モル/lが好ましいが、アニリン濃度に対し酸の濃度を1.2～2倍とすることが好ましい。

また、重合極としては、白金、金、ステンレス鋼、カーボン等の板や網、エキスパンドメタル、あるいはインジウム-錫酸化物等の蒸着等によって導電性を付与したガラス、高分子フィルムなどが用いられるが、これらに限定されるものではない。上記例の中ではステンレス鋼の網、ステンレス鋼のエキスパンドメタルが好適である。

次に、対極としては、電解中に重合液に不溶で導電性を示すものであればよく、例えば白金、金、ステンレス鋼、カーボン、鉛等を板状、パンチングメタル形状、網状等としたものが挙げられる。

本発明方法は、上述したように電解槽に上記電解重合液を収容し、この電解重合液に上記重合極及び対極を浸漬し、重合極に電流を供給して重合極上に導電性膜を析出させる際、時間に対して電流値を制御するものである。

電流の制御の方法は、重合の初期段階は低電流に保持し、その後電流値を増加させる方法がとられる。この場合、電流の制御方法は用いる重合液組成、重合極の材質、形状等によって異なり、これらを考慮して決められるが、初期電流密度は $50\mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 3\text{mA}/\text{cm}^2$ 、特に $100\mu\text{A}/\text{cm}^2 \sim 2\text{mA}/\text{cm}^2$ が好ましい。この初期電流密度を低く保つ初期段階の時間は、重合開始から30秒以上、特に30秒以上10分以下が好ましく、初期段階に流す電荷は $0.05\text{C}/\text{cm}^2$ 以上、特に $0.05\text{C}/\text{cm}^2$ 以上 $2\text{C}/\text{cm}^2$ 以下とすることが好ましい。更に好ましくは1分以上7分以下、 $0.1\text{C}/\text{cm}^2$ 以上 $1\text{C}/\text{cm}^2$ 以下である。なお、この初期電流を付与する段階で上記電流密度範囲において電流を徐々に増大させることは差支えない。

なお、重合極面積は重合極が網状等の穴のあいたものは、みかけの表面積、即ち穴空間を含んだ重合極全体を大きさから計算する。

初期段階後の電流密度を増加する方法に特に制限はないが、例えば第1図に示すように一度に電流を増加させ、その後の電流値を一定とする方法、第2、3図や第5、6図に示すように階段状に電流を増やしていく方法、あるいは第4図に示すように一次関数的、二次関数的に連続的に電流を増していく方法等が挙げられる。この場合、電流密度の増加量は、階段状に電流を増加するときは1段階当たり25 mA/cm<sup>2</sup>以下、特に5~20 mA/cm<sup>2</sup>とし、連続的に電流を増加するときは1秒間当たり2 mA/cm<sup>2</sup>以下、特に0.1~1 mA/cm<sup>2</sup>とすることが好ましい。これらの値を超えて電流密度を増加させると成膜性が不良になり、あるいは副生物の生成が大になる等の不都合が生じる場合がある。ここで最終的な電流密度は10~120 mA/cm<sup>2</sup>とすることが好ましく、更に好ましくは15~100 mA/cm<sup>2</sup>である。

定電流で1 C/cm<sup>2</sup>まで通電し、その後20 mA/cm<sup>2</sup>の定電流で30 C/cm<sup>2</sup>まで電解重合を行なう電流制御方式によって、ポリアニリン膜を重合極に析出させた。なお、重合時間は33分であった。

重合終了後の重合液は無色透明であり、重合極からの金属成分の溶出及びアニリンの二量体、三量体等の副成はほとんど検出されなかった。

次に、重合終了後の重合極を十分に水洗した後、乾燥して重量を測定した。ポリアニリン膜の析出量は平均16 mg/cm<sup>2</sup>であり、析出量の分布も十分均一であった。また得られたポリアニリン膜は、電極に用いたステンレスメッシュとの密着性が良好で、膜の欠けやはがれがなく、成膜性は良好であった。

#### 〔実施例2~6〕

第1表に示した条件で実施例1と同様に電解重合を行ない、ポリアニリン膜を得た。

これらの実施例においても、成膜性が良好で、析出量の分布も十分均一であり、高品質のポリアニリン膜を短い重合時間で得ることができた。

なお、上記の重合を行なう場合、重合液は-10~30℃に保つことが好ましい。

#### 発明の効果

以上説明したように、本発明方法は、重合時に流れる電流密度の上限値を大幅に増加することを可能とし、この結果成膜性に優れ、重量分布、膜厚分布が均一な高品質の導電性高分子膜を短時間に製造でき、生産性、実用性に優れたものである。

以下、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

#### 〔実施例1〕

電解重合液としてアニリン1、2モル/l、ホウフッ化水素酸2モル/lの混合液10lを使用し、この電解重合液をステンレス鋼メッシュ(SUS316)製の重合極(みかけの電極面積60×20cm)および対極(みかけの電極面積60×20cm)を具備した電解槽に入れた。重合液は3℃に冷却した。

次いで、第1図に示したように、2 mA/cm<sup>2</sup>の

なお、これらの実施例においても、重合終了後の重合液は無色透明であり、重合極からの金属成分の溶出及びアニリンの二量体、三量体等の副成はほとんど検出されなかった。

#### 〔比較例1〕

電流密度を第7図に示したように初期から20 mA/cm<sup>2</sup>の一定値とした以外は実施例1と同様の条件、方法、同一の通電量でポリアニリン膜を得た。電流を初期から20 mA/cm<sup>2</sup>の電流密度の割合で流したところ(24A)、極間電位は初期約2.6Vを示し、1分後に2.3Vに低下したが、その後2.7Vに上昇した。

得られたポリアニリン膜を実施例1と同様に洗浄、乾燥し、重量を測定した。析出量は平均12 mg/cm<sup>2</sup>と実施例1に比較して少なかった。

重合終了後の重合液は若干褐色を呈していた。また、重合液を分析したところ、重合極からの溶出とみられるFeが70ppm検出され、更に、アニリンの二量体、三量体とみられる副生物が検出された。

## 〔比較例2〕

電流密度を第8図に示したように初期から2 mA/cm<sup>2</sup>の一定値とした以外は実施例1と同様の条件、方法、同一の通電量で導電性高分子膜を得た。得られたポリアニリン膜を実施例1と同様に洗浄、乾燥し、重量を測定した。析出量は平均15 mg/cm<sup>2</sup>であり、実施例1とほとんど同じであり、また成膜性も良好であった。しかし、重合時間は250分も要し、実用的でなかった。

以上の実施例、比較例の実験条件、結果を第1表に示した。

第 1 表

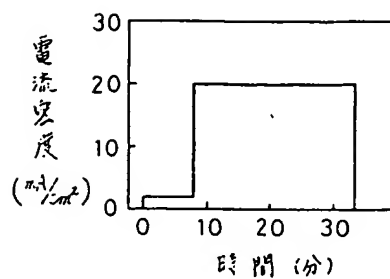
		重 合 液	液 温 (℃)	重 合 極	電流密度の 変化	電流密度 上昇形態	通 電 量 (C/cm <sup>2</sup> )	重合所用 時間 (分)	析 出 量 (mg/cm <sup>2</sup> )	重合終了後 の重合液
実 施 例	1	アニリン1.2モル/l HBF <sub>4</sub> 2.0モル/l	3	SUS 316 金 網	第1図	2段階	30	33	16	透 明
	2	アニリン1.3モル/kg HBF <sub>4</sub> 2.6モル/kg	5	SUS 316 エキスパンドメタル	第2図	細かい 階段状	80	31	39	"
	3	アニリン1.5モル/kg HBF <sub>4</sub> 2.2モル/kg	0	SUS 316 金 網	第3図	階段状 (4段階)	120	50	58	"
	4	アニリン1.4モル/kg HBF <sub>4</sub> 2.0モル/kg	7	SUS 430 金 網	第4図	5分から40分 までの直線状	160	55	77	"
	5	アニリン1.2モル/kg HBF <sub>4</sub> 2.0モル/kg	16	SUS 444 エキスパンドメタル	第5図	階段状 (6段階)	60	16	30	"
	6	アニリン1.0モル/kg HBF <sub>4</sub> 2.0モル/kg	-2	白金板	第6図	階段状 (5段階)	40	26	20	"
比 較 例	1	アニリン1.2モル/l HBF <sub>4</sub> 2.0モル/l	3	SUS 316 金 網	第7図	な し	30	25	12	若干褐色
	2	" "	"	"	第8図	"	"	250	15	透 明

4. 図面の簡単な説明

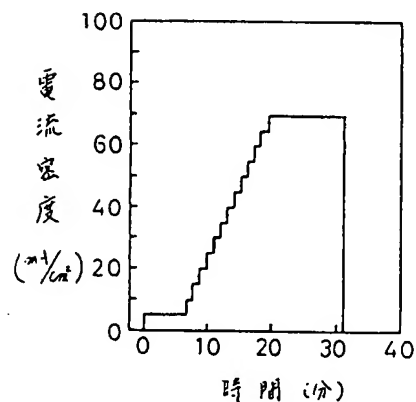
第1図乃至第8図はそれぞれ実施例及び比較例における重合反応時の電流密度変化を示すグラフである。

出願人 株式会社 ブリヂストン  
代理人 弁理士 小 島 隆 司

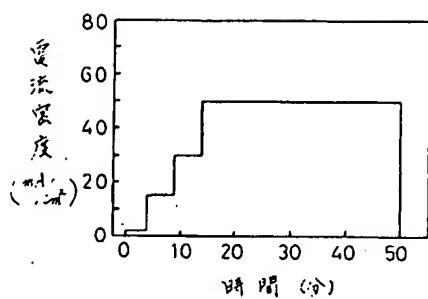
第1図



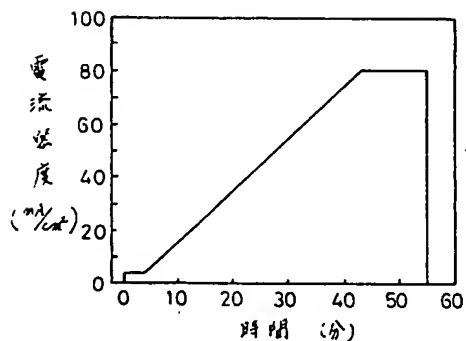
第2図



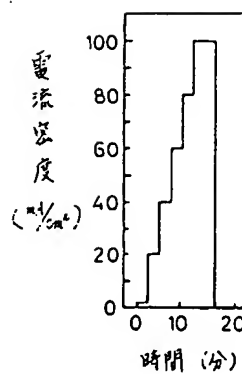
第3図



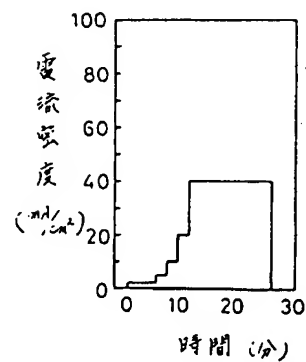
第4図



第5図

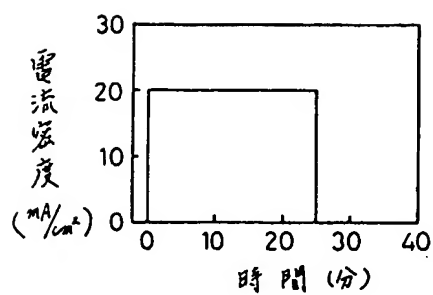


第6図





第 7 図



第 8 図

